

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-215648

(43)Date of publication of application : 10.08.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 2000-024323

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.02.2000

(72)Inventor : NAKAGAWA HAJIME
YASUDA TOMOKAZU
SUZUKI MAKOTO

(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photosensitive material having improved light resistance after heat development, that is, improved variation of silver tone when exposed to a light source such as a fluorescent lamp.

SOLUTION: In the heat developable photosensitive material with at least one photosensitive layer containing photosensitive silver halide, a non-photosensitive organic silver salt, a reducing agent and a binder on the base, the glass transition temperature of the main binder of the photosensitive layer is $\geq 24^{\circ}\text{C}$ and a compound having a hydrogen bond forming rate constant K_f of 20-4,000 is contained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-215648

(P2001-215648A)

(43) 公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 C 1/498

識別記号

5 0 2

F I

G 0 3 C 1/498

テーマコード(参考)

2 H 1 2 3

5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2000-24323 (P2000-24323)

(22) 出願日 平成12年2月1日 (2000.2.1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中川 肇

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社足柄研究所内

(72) 発明者 安田 知一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社足柄研究所内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 熱現像処理後の耐光性、すなわち蛍光灯などの光源下にさらされたときの銀色調の変化が改良された熱現像感光材料を提供すること。

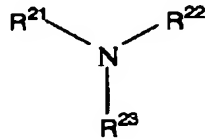
【解決手段】 支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する感光層を少なくとも1層有する熱現像感光材料において、該感光層の主バインダーのガラス転移温度が24℃以上であり、かつ水素結合形成速度定数Kfが20～4000である化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

1

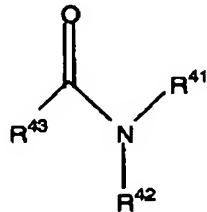
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する感光層を少なくとも 1 層有する熱現像感光材料において、該感光層の主バインダーのガラス転移温度が 24℃以上であり、かつ水素結合形成速度定数 K_f が 20～4000 である化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

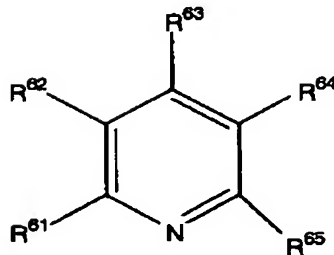
*



一般式 (II)



一般式 (IV)



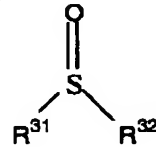
一般式 (VI)

(一般式 (II)) において、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表す。一般式 (III) において、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表す。一般式 (IV) において、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表す。 R^{43} はアルキル基、アリール基、複素環基又は $-N(R^{44})(R^{45})$ を表す。

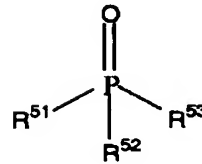
2

* 【請求項 2】 支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する感光層を少なくとも 1 層有する熱現像感光材料において、該感光層の主バインダーのガラス転移温度が 24℃以上であり、かつ下記一般式 (I)～(V) で表される化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】



一般式 (III)



一般式 (V)

(一般式 (V)) において、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基、 $-N(R^{54})(R^{55})$ 又は $-O(R^{54})$ を表す。 R^{54} 及び R^{55} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表す。一般式 (VI) において、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 及び R^{65} はそれぞれ独

立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。又、一般式 (I)、(II)、(IV)、(V) 及び (VI) において置換基はそれぞれ連結して環を形成しても良い。)

【請求項 3】 ポリハロゲン化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記還元剤が α -ポリフェノール化合物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 前記主バインダーが、ポリマー微粒子の水分散物を塗布・乾燥して形成されるバインダーであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】 一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】 一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許 3152904 号、同 3457075 号の各明細書および D. クロスタボーア (Klosterboer) 著「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 9 章、第 279 頁、1989

年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒 (例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩 (例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温 (例えば 80℃ 以上) に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許 2910377 号明細書、特公昭 43-4924 号公報をはじめとする多くの文献に開示され、そして熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャー FM-DP L が発売された。

【0005】 上記の熱現像感光材料においては熱現像処理後に定着処理を行わないため、有機酸銀および感光性ハロゲン化銀が感光材料中にそのまま残され、処理後の感光材料を蛍光灯などの光源下に長期間さらすと現像銀色調が変色してくるといった問題があった。

【0006】

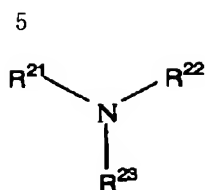
【発明が解決しようとする課題】 このような従来技術の問題点に鑑みて、本発明は、熱現像処理後の耐光性、すなわち蛍光灯などの光源下にさらされたときの銀色調の変化が改良された熱現像感光材料を提供することを課題とした。

【0007】

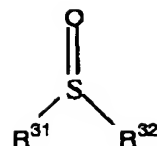
【課題を解決するための手段】 本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ガラス転移温度が所定の範囲内にあり、かつ特定の化合物を含有するバインダーを用いれば所期の効果を示す優れた還元感光材料が得られることを見出し、本発明を提供するに至った。すなわち本発明は、支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する感光層を少なくとも 1 層有する熱現像感光材料において、該感光層の主バインダーのガラス転移温度が 24℃ 以上であり、かつ水素結合形成速度定数 K_f が 20～4000 である化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料を提供する。

【0008】 また本発明は、支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する感光層を少なくとも 1 層有する熱現像感光材料において、該感光層の主バインダーのガラス転移温度が 24℃ 以上であり、かつ下記一般式 (II)～(VI) で表される化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする熱現像感光材料を提供する。

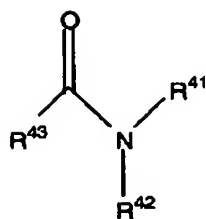
【化 2】



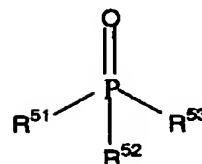
一般式 (II)



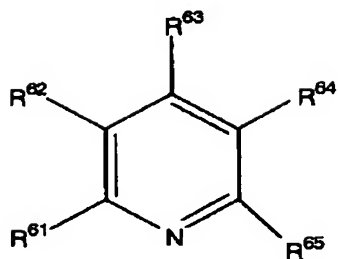
一般式 (III)



一般式 (IV)



一般式 (V)



一般式 (VI)

(一般式 (I I)) において、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表す。一般式 (I I I) において、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表す。一般式 (I V) において、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表す。 R^{43} はアルキル基、アリール基、複素環基又は $-N(R^{44})(R^{45})$ を表す。 R^{44} 及び R^{45} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表す。一般式 (V) において、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基、 $-N(R^{54})(R^{55})$ 又は $-O(R^{54})$ を表す。 R^{54} 及び R^{55} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表す。一般式 (V I) において、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 及び R^{65} はそれぞれ独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

又、一般式 (I)、(I I I)、(I V)、(V) 及び (V I) において置換基はそれぞれ連結して環を形成しても良い。)

【0009】本発明の熱現像感光材料は、ポリハロゲン化合物を含有することが好ましい。また本発明に使用する還元剤は α -ポリフェノール化合物の少なくとも一種であることが好ましい。さらに、主バインダーは、ポリマー微粒子の水分散物を塗布・乾燥して形成されるバインダーであることが好ましい。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0010】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の熱現像感光材料について詳細に説明する。本発明の熱現像感光材料は、支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機

銀塩、還元剤及びバインダーを含有する感光層を少なくとも1層有するものである。本発明の特徴は、使用する主バインダーのガラス転移温度が24℃以上であることと、水素結合形成速度定数Kfが20～4000である化合物、または一般式(ⅠⅠ)～(ⅤⅠ)で表される化合物の少なくとも1種を含有することにある。このような構成を採用することによって、熱現像処理後の耐光性、すなわち蛍光灯などの光源下にさらされたときの銀色調の変化を抑制することが可能になった。

【0011】本発明では、ガラス転移温度が24℃以上である主バインダーとして、ガラス転移温度が24℃以上のポリマーのラテックス（以下において、高T_gラテックスともいう）を特に制限なく使用することができる。ポリマーのガラス転移温度は、40℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましい。なお、本明細書において「主バインダー」とは、感光層の全バインダーの50質量%以上であることをいい、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上であることをいう。

【0012】本発明で用いるラテックスポリマーは、ガラス転移温度が24℃以上になるように下記に示すモノマー群から独立かつ自由に組み合わせた単独または共重合体が好ましい。使用可能なモノマー単位に特に制限はなく、通常のラジカル重合またはイオン重合法で重合可能なものであれば好適に用いることができる。

【0013】モノマー群

1) オレフィン・ジエン類

エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、シクロペンタジエン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-n-プロピル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1-フェニル-1,3-ブタジエン、1-α-ナフチル-1,3-ブタジエン、1-β-ナフチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1-ブromo-1,3-ブタジエン、1-クロロブタジエン、2-フルオロ-1,3-ブタジエン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、1,1,2-トリクロロ-1,3-ブタジエン及び2-シアノ-1,3-ブタジエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,2,5-トリビニルシクロヘキサンなど

【0014】2) α, β-不飽和カルボン酸およびその塩類

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなど

【0015】3) α, β-不飽和カルボン酸の誘導体

3a) アルキルアクリレート類

メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、tert-オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、ω-メトキシポリエチレングリコールアクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数：n=2～100のもの）、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレート、1-ブromo-2-メトキシエチルアクリレート、1,1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレートなど

【0016】3b) アルキルメタクリレート類

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アリルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、ω-メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数：n=2～100のもの）、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数：n=2～100のもの）、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数：n=2～100のもの）、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチ

ルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート3-N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、クロロ-3-N, N, N-トリメチルアンモニオプロピルメタクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレートなど

【0017】3c) 不飽和多価カルボン酸のエステル類
マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジメチル、タコン酸ジブチル、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチルなど

【0018】3d) 多官能アルコールのエステル類
エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジアカリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントトラメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート(ポリオキシプロピレンの付加モル数: $n=2\sim100$ のもの) など

【0019】3e) α 、 β -不飽和カルボン酸のアミド類
アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-tertブチルアクリルアミド、N-tertオクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジンなど

【0020】4) 不飽和ニトリル類
アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど

【0021】5) スチレンおよびその誘導体
スチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、p-tert

rtブチルスチレン、p-ビニル安息香酸、p-ビニル安息香酸メチル、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、p-スチレンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、p-アミノメチルスチレン、p-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステルなど

10 【0022】6) ビニルエーテル類

メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなど

【0023】7) ビニルエステル類

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、メトキシ酢酸ビニル、フェニル酢酸ビニルなど

【0024】8) その他の重合性単量体

N-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ジビニルスルホン、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニルオキサゾリンなど

【0025】これらのモノマーを組み合わせた共重合により合成されるポリマーの物性制御の観点から、必要となるモノマーの1種以上を任意に選択して用いることができる。重合の行い易さの点から、上記のモノマー群のうち、 α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体、ビニルエステル類、共役ジエン類、スチレン類が好ましく用いられる。
ラテックスとしては主成分がアクリル・メタクリル樹脂、スチレン樹脂、共役ジエン系樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の単独または共重合ポリマーからなるものであり、これらの中でも共役ジエン類(例えばイソプレン、ブタジエンなど)の少なくとも一種を構成モノマー成分として有する単独重合体もしくは共重合体であることが特に好ましい。その中でもSBRラテックスが最も好ましい。

【0026】以下の表1に本発明で好ましく用いられる高T_gラテックスの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで特に断りの無い限り、各モノマーの組成比を示す数値は質量百分率を、分子量は数平均分子量を表す。多官能モノマーを使用した架橋粒子の場合は分子量の概念が適用不可能であるため記載を省略する。

【0027】

【表1】

番号		T _g (°C)	分子量	濃度 (wt%)	平均 粒子径 (nm)
P-1	スチレン(80)/ブタジエン(20)	39	架橋	36.2	108
P-2	スチレン(85)/ブタジエン(15)	52	架橋	35.5	102
P-3	スチレン(90)/ブタジエン(7)/アクリル酸(3)	78	架橋	30.2	110
P-4	スチレン(70)/メタクリル酸ブチル(30)	63	128000	20.3	86
P-5	スチレン(65)/メタクリル酸ブチル(30)/アクリル酸(5)	63	102000	22.2	92
P-6	スチレン(75)/ブタジエン(15)/メタクリル酸ブチル(10)	37	架橋	40.9	96
P-7	スチレン(80)/アクリル酸2エチルヘキシル(15)/アクリル酸(5)	66	98000	26.3	102
P-8	スチレン(92)/ブタジエン(5)/アクリル酸(3)	84	架橋	15.3	100
P-9	メタクリル酸メチル(78)/アクリル酸2エチルヘキシル(22)/エチレングリコールジアクリレート(2)	55	架橋	21.1	98
P-10	メタクリル酸メチル(80)/アクリル酸メチル(40)	60	253000	18.9	76
P-11	スチレン(80)/ブタジエン(12)/アクリル酸(3)/ジビニルベンゼン(5)	80	架橋	23.6	109
P-12	tert-ブチルアクリレート(100)	77	169000	20.9	88
P-13	スチレン(74)/ブタジエン(20)/アクリル酸(3)	31	架橋	34.3	95
P-14	スチレン(71)/ブタジエン(26)/アクリル酸(3)	24	架橋	32	92

【0028】これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が24℃以上のものとガラス転移温度が24℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。

【0029】本発明で用いる高T_gポリマー分散物は、写真感光材料の製造に適用可能なものであればその詳細は特に制限されない。通常ポリマー微粒子の水分散物としてはポリマーの水非混和性溶媒溶液（例えば酢酸エチル、パーフルオロアルカンなど）を水媒体中で界面活性剤や保護コロイドの存在下で乳化分散した「ポリマー乳化物」や水媒体中でポリマー合成時に直接分散物化された「ポリマーラテックス」などを例として挙げることができる。特に後者のラテックスは粒子微細化が可能な点、分散安定性の良好な点、併用する界面活性剤量が少なくて済む点などから本発明には好ましい製造法であ

る。

【0030】本発明で用いる高T_gポリマー微細分散物は乳化重合、分散重合、懸濁重合、など通常の重合反応により得ることができる。しかしながら写真感光材料の塗布の多くが水を媒体とし、該共重合体の様な非水溶性物質は水分散物の形態で扱われるため、塗布液調製の観点で乳化重合または分散重合が好ましく、乳化重合で合成されることが特に好ましい。該ラテックスを使用する場合は、通常微粒子の粒径は300nm以下で用いられる。その中でも粒径が200nm以下であることが好ましく、150nm以下であることが特に好ましい。

【0031】乳化重合法は、例えば、水あるいは水と水に混和しうる有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、アセトンなど）との混合溶媒を分散媒とし、分散媒に対して5～40質量%のモノマー混合物と、モノマー

に対して0.05～5質量%の重合開始剤、0.1～20質量%の乳化剤を用い、30～100℃程度、好ましくは60～90℃で3～8時間、攪拌下重合させることにより行われる。分散媒、モノマーの濃度、開始剤量、乳化剤量、反応温度、時間、モノマー添加方法などの条件は使用するモノマーの種類や粒子の目標粒径などを考慮し、適宜設定される。

【0032】乳化重合に好ましく用いられる開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化化合物、アゾビスシアノ吉草酸のナトリウム塩等のアゾニトリル化合物、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}等のアゾアミド化合物が挙げられる。この中でも過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

【0033】分散剤としてはアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも用いることができるが、好ましくはアニオン性界面活性剤である。

【0034】本発明で用いる高T_gラテックスは通常の乳化重合法の手法に則り、容易に合成可能である。一般的な乳化重合の方法については以下の成書に詳しい。

「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」。

【0035】なお、本明細書においてT_gは下記の式で計算した。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率($\sum X_i=1$)、T_{gi}はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)である。ただし \sum はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値(T_{gi})はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用した。

【0036】高T_gラテックスの使用量は、感光材料の1m²あたり1～20gの範囲で使うことができ、さらに好ましくは1～15gの範囲である。上記条件を満たす他の高T_gラテックスと2種以上ブレンドして用いても良く、また上記条件範囲外の他のラテックス、もしくはポリマーバインダーと併用して用いても良い。

【0037】本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層は、本発明で用いるポリマーが可溶または分散可能であ

る水系溶媒を用いて塗布し、乾燥して形成されることが好ましい。ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである(溶媒の30質量%以上が水である塗布液)。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドなどを挙げることができる。

【0038】好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある(数値は質量%)。なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0039】本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0040】有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10～10/1、更には1/5～4/1の範囲が好ましい。また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層(乳剤層)でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。本発明の熱現像感光材料の画像形成層には、架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0041】次に、本発明で用いる水素結合形成速度定数K_fが20～4000である化合物(以下、水素結合性化合物ともいう)について説明する。水素結合形成の目安として水素結合形成速度定数K_fはR. W. Taftらが、J. Am. Chem. Soc., 91, 4794(1969)などで検討している定数である。これらは、p-FC₆H₄OHと化合物間での水素結合を起こすときの反応速度定数で、F-NMR、IR、又は熱力学的手法を用いて測定している。化合物の水素結合形成速度定数K_fについては、前記、J. Am. Chem. Soc., 91, 4794(1969)に記載されている。本発明においては、K_fが20～4000が好ましく、70～4000がより好ましく、100～4000が更に好ましく、250～2000が特に好ましい。代表例を以下に示す。

【0042】

ヘキサメチルフォスフォアミド
 トリフェニルフォスフィンオキシド
 4-ジメチルアミノピリジン
 ジメチルスルホキシド
 2,6-ジメチル- γ -ピロン
 テトラメチルウレア
 トリメチルフォスフェート
 N,N-ジメチルアセトアミド
 N,N-ジメチルベンズアミド
 フェニルメチルスルホキシド
 4-メトキシピリジン
 4-メチルピリジン
 N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン
 N,N-ジメチルフォルムアミド
 ジフェニルスルホキシド
 フラボン
 N,N-ジメチル-n-プロピルアミン
 トリメチルアミン
 2-n-ブチルピリジン
 ピリジン
 キノリン
 トリ-n-ブチルアミン
 N,N-ジメチルベンジルアミン
 ピリミジン

【0043】水素結合形成速度定数Kfが20～4000の化合物の多くは、下記一般式(I I)～(V I)で表される化合物に含まれる。

【0044】一般式(I I)の化合物について詳細に説明する。一般式(I I)において、R²¹、R²²及びR²³はアルキル基、アリール基、複素環基であり、同一であっても異なってもよい。具体的には、アルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基など、アリール基はフェニル基、p-トルリル基、p-メトキシフェニル基など、複素環基は2-テトラヒドロフラニル基、2-チオフェニル基があげられる。これらの置換基は無置換でもよいし、他の基で置換されていてもよい。

【0045】一般式(I I I)の化合物について詳細に説明する。一般式(I I I)において、R³¹及びR³²はアルキル基、アリール基、複素環基であり、同一であっても異なってもよい。具体的には、アルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基など、アリール基はフェニル基、p-トルリル基、p-メトキシフェニル基など、複素環基は2-テトラヒドロフラニル基、2-チオフェニル基があげられる。これ

K f

3600
 1456±80
 650±90
 338±7
 318±18
 261±5
 250±8
 242±6
 167±16
 141±4
 139±2
 107±2
 118±2
 115±2
 106±2
 98±6
 95±1
 85±2
 76±2
 76±1
 71±3
 37±3
 38±3
 22.5±0.5

らの置換基は無置換でもよいし、他の基で置換されていてもよい。

【0046】一般式(I V)の化合物について詳細に説明する。一般式(I V)において、R⁴¹及びR⁴²はアルキル基、アリール基、複素環基である。又、R⁴³はアルキル基、アリール基、複素環基又は-N(R⁴⁴)

(R⁴⁵)を表し、R⁴⁴及びR⁴⁵はアルキル基、アリール基、複素環基を表し、これらの置換基は同一であっても異なってもよい。具体的には、アルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基など、アリール基はフェニル基、p-トルリル基、p-メトキシフェニル基など、複素環基は2-テトラヒドロフラニル基、2-チオフェニル基があげられる。これらの置換基は無置換でもよいし、他の基で置換されていてもよい。

【0047】一般式(V)の化合物について詳細に説明する。一般式(V)においてR⁵¹、R⁵²及びR⁵³はアルキル基、アリール基、複素環基、-N(R⁵⁴)(R⁵⁵)又は-O(R⁵⁴)であり、R⁵⁴及びR⁵⁵はアルキル基、アリール基、複素環基である。これらの置換基は同一であっても異なってもよい。具体的には、アルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、

シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基など、アリール基はフェニル基、p-トルリル基、p-メトキシフェニル基など、複素環基は2-テトラヒドロフラニル基、2-チオフェニル基があげられる。これらの置換基は無置換でもよいし、他の基で置換されていてもよい。

【0048】一般式(VI)の化合物について詳細に説明する。一般式(VI)において、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} は水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基であり、同一であっても異なってもよい。ベンゼン環に置換可能な基としては、水素原子、直鎖または分岐、鎖状または環状のアルキル基、直鎖または分岐、鎖状または環状のアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アミノ基、アンモニオ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ウレイド基、複素環基(例えば、窒素、酸素およびイオウ等を少なくとも1個以上含み、3~12員環の単環、縮合環)、複素環オキシ基、複素環チオ基、アシル基、スルファモイルアミノ基、シリル基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0049】具体的には、水素原子、炭素数1~10の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルキル基(例えば、トリフルオロメチル、メチル、エチル、プロピル、ヘプタフルオロプロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、tert-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル等)、炭素数2~10の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルケニル基(例えばビニル、1-メチルビニル、シクロヘキセン-1-イル等)、炭素数2~10のアルキニル基(例えば、エチニル、1-プロピニル等)、炭素数6~14のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル等)、炭素数1~10のアシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、炭素数2~10のアルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ基、2-メトキシエトキシカルボニルオキシ基など)、炭素数7~14のアリールオキシカルボニルオキシ基(例えばフェノキシカルボニルオキシ基など)炭素数1~12のカルバモイルオキシ基(例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ等)、炭素数1~12のカルボンアミド基(例えば、ホルムアミド、N-メチル

アセトアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、ペンツアミド等)、炭素数1~10のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド等)、炭素数1~10のカルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル、N-メシルカルバモイル等)、炭素数0~10のスルファモイル基(例えば、N-ブチルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル、N-メチル-N-(4-メトキシフェニル)スルファモイル等)、炭素数1~10のアルコキシ基(例えば、メトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オクチルオキシ、tert-オクチルオキシ等)、炭素数6~14のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ、ナフトキシ等)、炭素数7~14のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル等)、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル等)、炭素数1~12のN-アシルスルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル等)、炭素数1~12のN-スルファモイルカルバモイル基(例えばN-メタンスルホニルカルバモイル基など)、炭素数1~10のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクチルスルホニル、2-メトキシエチルスルホニル等)、炭素数6~14のアリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、p-トルエンスルホニル、4-フェニルスルホニルフェニルスルホニル等)、炭素数2~10のアルコキシカルボニルアミノ基(例えば、エトキシカルボニルアミノ等)、炭素数7~14のアリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ、ナフトキシカルボニルアミノ等)、炭素数0~10のアミノ基(例えばアミノ、メチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、アニリノ、モルホリノ等)、炭素数3~12のアンモニオ基(例えば、トリメチルアンモニオ基、ジメチルベンジルアンモニオ基など)シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基、炭素数1~10のアルキルスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル、オクタンスルフィニル等)、炭素数6~14のアリールスルフィニル基(例えば、ベンゼンスルフィニル、4-クロロフェニルスルフィニル、p-トルエンスルフィニル等)、炭素数1~10のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシルチオ等)、炭素数6~14のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等)、炭素数1~13のウレイド基(例えば、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイド、1,3-ジフェニルウレイド等)、炭素数2~15の複素環基(ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素およびイオウ等を少なくとも1個以上含み、3~12員環の単環、縮合環で、例え

ば、2-フリル、2-ピラニル、2-ピリジル、2-チエニル、2-イミダゾリル、モルホリノ、2-キノリル、2-ベンツイミダゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル等)、複素環オキシ基(例えば、ピリジルオキシ、ピラゾリルオキシ等)、複素環チオ基(例えば、テトラゾリルチオ、1, 3, 4-チアジアゾリルチオ、1, 3, 4-オキサジアゾリルチオ、ベンツイミダゾリルチオ等)、炭素数1~12のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、トリフルオロアセチル等)、炭素数0~10のスルファモイルアミノ基(例えば、N-ブチルスルファモイルアミノ、N-フェニルスルファモイルアミノ等)、炭素数3~12のシリル基(例えば、トリメチルシリル、ジメチル-tert-ブチルシリル等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)が挙げられる。上記の置換基はさらに置換基を有していてもよく、その置換基の例としてはここで挙げた置換基が挙げられる。尚、一般式(I I)、(I I I)、(I V)、(V)、(V I)において置換基はそれぞれ連結して環を形成しても良い。

【0050】一般式(I I)~(V I)で表される化合物のうち、一般式(V)および(V I)の化合物が好ましく、最も好ましい化合物は一般式(V)で表される化合物である。水素結合性化合物、一般式(I I)~(V I)で表される化合物の使用量は、バインダーの0.1質量%から100質量%の範囲で用いられ、好ましくは1質量%から80質量%、さらに好ましくは1質量%から50質量%の範囲である。水素結合性化合物、一般式(I I)~(V I)で表される化合物は、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

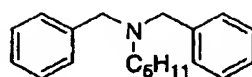
【0051】水素結合性化合物、一般式(I I)~(V I)で表される化合物は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0052】水素結合性化合物、一般式(I I)~(V I)で表される化合物は、水あるいは適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコールなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、公知の乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、サンドグライNDERミル、マントンゴーリン、マイクロフルイダイザーあるいは超音波によって分散して用いることができる。

【0053】以下に本発明における水素結合性化合物、一般式(I I)、一般式(I I I)、一般式(I V)、一般式(V)及び一般式(V I)の化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

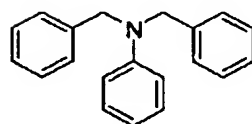
【0054】

【化3】

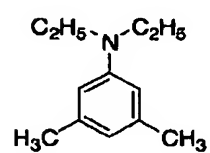
21
(1)

22

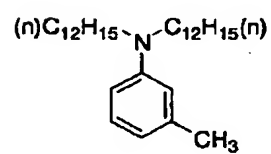
(2)



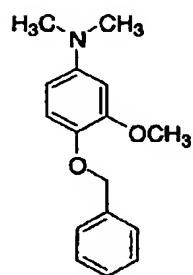
(3)



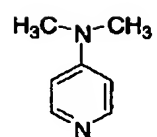
(4)



(5)

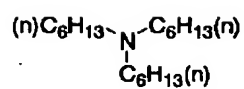


(6)

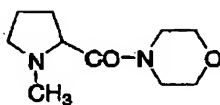


ジメチルアミノピリジン

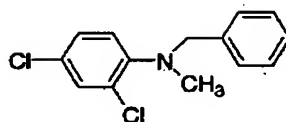
(7)



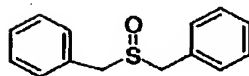
(8)



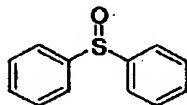
(9)



(10)

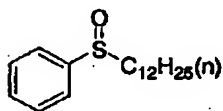


(11)

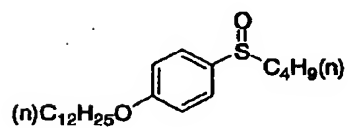


ジフェニルスルホキシド

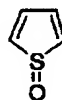
(12)



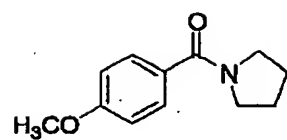
(13)



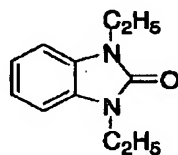
(14)



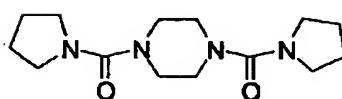
(15)



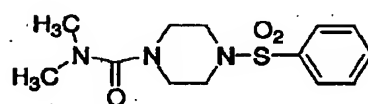
(16)



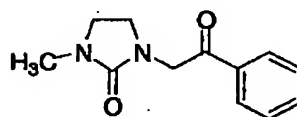
(17)



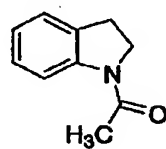
(18)



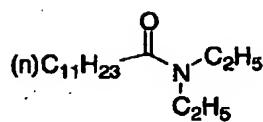
(19)



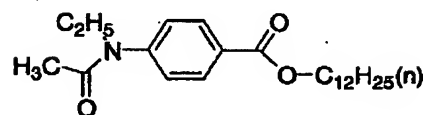
(20)



(21)

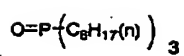


(22)

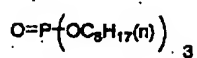


27

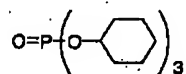
(23)



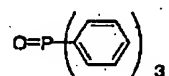
(24)



(25)

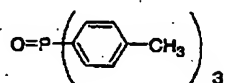


(26)

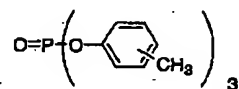


トリフェニルフォスフィンオキシド

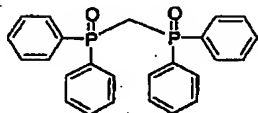
(27)



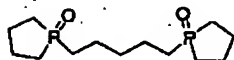
(28)



(29)



(30)



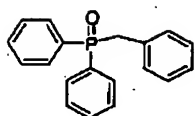
【0058】

【化7】

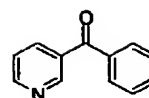
29

30

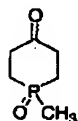
(31)



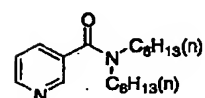
(39)



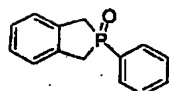
(32)



(40)

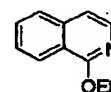


(33)

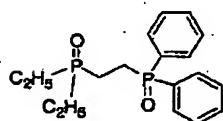


10

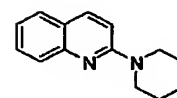
(41)



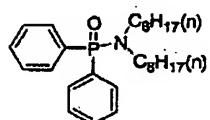
(34)



(42)

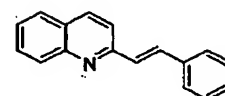


(35)

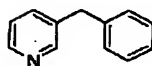


20

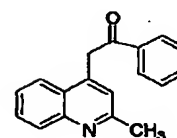
(43)



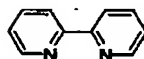
(36)



(44)

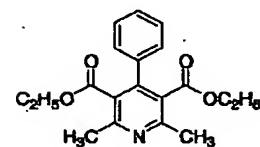


(37)

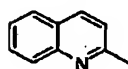


30

(45)



(38)



【0059】

【化8】

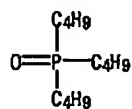
【0060】

【化9】

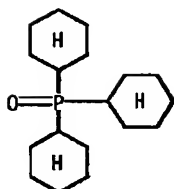
31

32

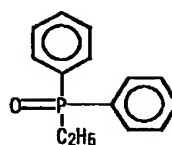
(46)



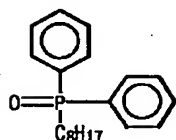
(47)



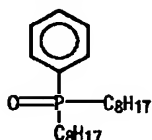
(48)



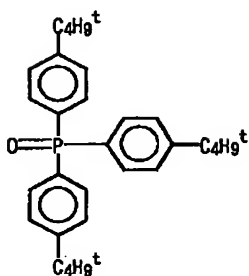
(49)



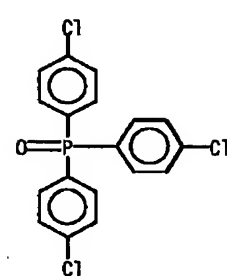
(50)



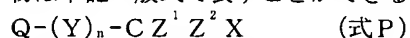
(51)



(52)



【0061】本発明の熱現像感光材料には、ポリハロゲン化合物を含有することが好ましい。ポリハロゲン化合物は下記一般式で表すことができる。



(式中、Qは置換基を有していても良いアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z¹およびZ²はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。)

【0062】式(P)において、Qは置換基を有していても良いアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。式(P)のQで表わされるアルキル基とは、直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~12、特に好ましくは1~6である。例えば、メチル、エチル、アリル、n-プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、sec-ペンチル、イソペンチル、tert-ペンチル、tert-オクチル、1-メチルシクロヘキシル等が挙げられる。好ましくは3級のアルキル基である。

【0063】Qで表わされるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさない置換基であればどのような基でも構わないが、例えばハロゲン原子(フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子)、アルキル基、アルケニル基、ア

ルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む、例えばモルホリノ基)、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、カルバゾイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、ニトロ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、スルファモイル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、カルボキシ基またはその塩、スルホ基またはその塩、リン酸基、ヒドロキシ基、4級アンモニウム基等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0064】式(P)のQで表わされるアリール基は単環または縮合環のアリール基であり、好ましくは炭素数6~20、より好ましくは6~16、特に好ましくは6~10であり、フェニル基またはナフチル基が好ましい。

【0065】Qで表わされるアリール基は置換基を有し

30

40

50

ていてもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさない置換基であればどのような基でも構わないが、例えば前述のアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。

【0066】式(P)のQで表わされるヘテロ環基としては、ヘテロ環が窒素、酸素および硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を1個以上含む5または7員の飽和または不飽和の単環または縮合環であるものが好ましい。ヘテロ環の例としては、好ましくはピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、フタラジン、トリアジン、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール、トリアゾール等が挙げられ、さらに好ましくはピリジン、キノリン、ピリミジン、チアジアゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくは、ピリジン、キノリン、ピリミジンである。

【0067】Qで表わされるヘテロ環基は置換基を有してもよく、例えば式1のQで表わされるアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。

【0068】Qは、好ましくは、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、ピリジル基、ピリミジル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基であり、特に好ましくは、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、ピリジル基、ピリミジル基である。Qの置換基として、拡散性を低下させるために写真用素材で使用されるバラスト基や銀塩への吸着基や水溶性を付与する基を有していてもよいし、互いに重合してポリマーを形成してもよいし、置換基どうしが結合してビス型、トリス型、テトラキス型を形成してもよい。

【0069】式(P)において、Yは2価の連結基を表わすが好ましくは $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ であり、特に好ましくは $-\text{SO}_2-$ である。式(P)において、nは0または1を表わすが、好ましくは1である。 Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、沃素など)を表すが、 Z^1 および Z^2 は両方とも臭素原子であることが最も好ましい。

【0070】Xは水素原子または電子求引性基を表す。Xで表される電子求引性基は、ハメットの置換基定数 σ が正の値を取りうる置換基であり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボ

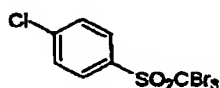
ニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン原子、アシル基、ヘテロ環基等が挙げられる。Xは好ましくは水素原子またはハロゲン原子であり、最も好ましくは臭素原子である。

【0071】式(P)のポリハロゲン化合物としては、例えば米国特許第3,874,946号明細書、同第4,756,999号明細書、同第5,340,712号明細書、同第5,369,000号明細書、同第5,464,737号明細書、特開昭50-137126号公報、同50-89020号公報、同50-119624号公報、同59-57234号公報、特開平7-2781号公報、同7-5621号公報、同9-160164号公報、同10-197988号公報、同9-244177号公報、同9-244178号公報、同9-160167号公報、同9-319022号公報、同9-258367号公報、同9-265150号公報、同9-319022号公報、同10-197989号公報、同11-242304号公報、特願平10-181459号公報、同10-292864号公報、同11-90095号公報、同11-89773号公報、同11-205330号公報等に記載された化合物が挙げられる。

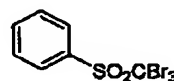
【0072】式(P)のポリハロゲン化合物として好ましいものを以下に例示するが、本発明で使用する事ができる化合物は以下の化合物に限定されない。

【0073】

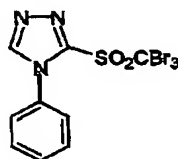
【化10】
PH-1



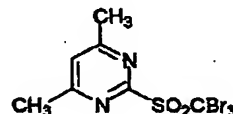
PH-2



PH-3

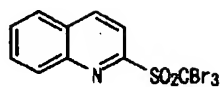


PH-4

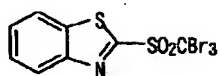


【0074】

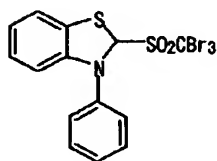
【化11】

35
PH-5

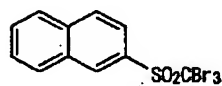
PH-6



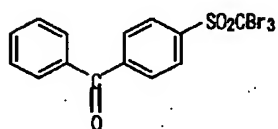
PH-7



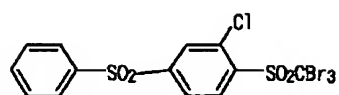
PH-8



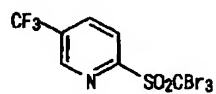
PH-9



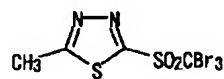
PH-10



PH-11



PH-12

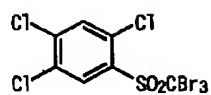


【0075】

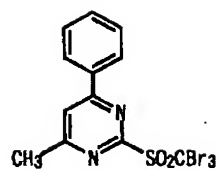
【化12】

37

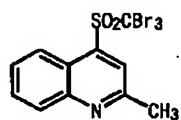
PH-13



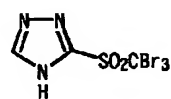
PH-14



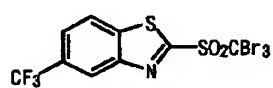
PH-15



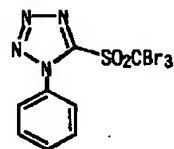
PH-16



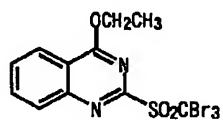
PH-17



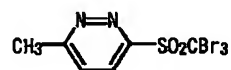
PH-18



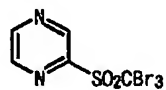
PH-19



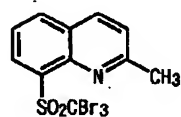
PH-20



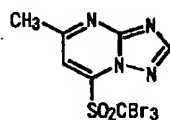
PH-21



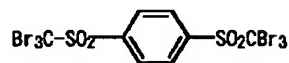
PH-22



PH-23



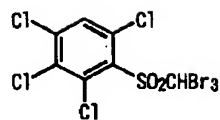
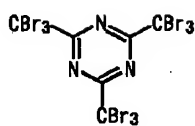
PH-24



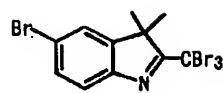
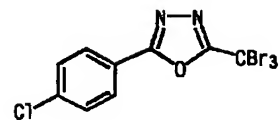
【 0 0 7 6 】

【 化 1 3 】

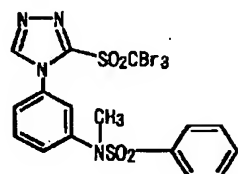
PH-25

39
PH-26

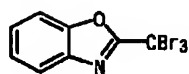
PH-33

40
PH-34

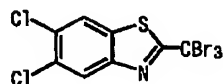
PH-27



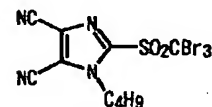
PH-28



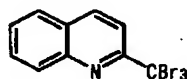
PH-35



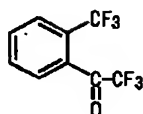
PH-36



PH-29



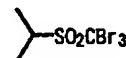
PH-30



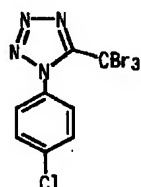
PH-37



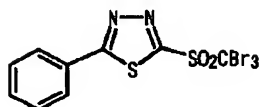
PH-38



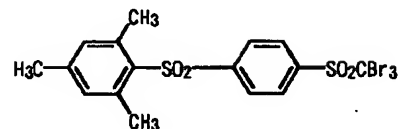
PH-31



PH-32



PH-39



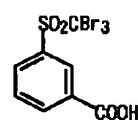
20

【0078】

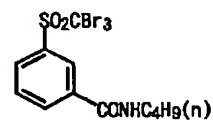
【化15】

PH-40

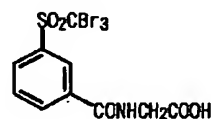
PH-41



30



PH-42



【0077】

【化14】

【0079】式(P)で表されるポリハロゲン化合物は、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。使用量は、熱現像画像記録材料1m²当たりの塗布量として、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2$ であり、さらに好ましくは $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2$ である。

【0080】式(P)で表されるポリハロゲン化合物は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

50 【0081】式(P)で表わされるポリハロゲン化合物

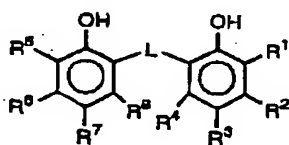
は、水あるいは適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコールなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、公知の乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、サンドグライNDERミル、マントンゴーリン、マイクロフルイダイザーあるいは超音波によって分散して用いることができる。

【0082】本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤が含まれる。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質である。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第0803764A1号公報の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。本発明においては還元剤として α -ポリフェノール化合物が好ましい。本明細書でいう α -ポリフェノール化合物とは、複数のベンゼン環が結合した構造を有し、結合位置のオルト位の1カ所以上に水酸基を有する化合物を意味する。

【0083】 α -ポリフェノール化合物としては一般式(I)で表される化合物が好ましい。

【化16】

一般式(I)



一般式(I)において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表し、Lは-S-基または-CHR⁹-基を表す。 R^9 は水素原子またはアルキル基を表す。

【0084】一般式(I)において、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、アルコキシアルキル基、アシルアミノアルキル基などが挙げられる。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 t -アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基などが挙げら

れる。アラルキル基の例としては、ベンジル基などが挙げられる。

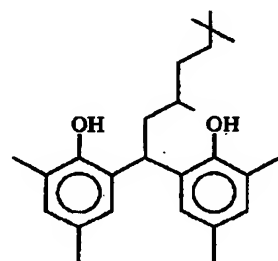
【0085】 R^1 、 R^3 、 R^6 および R^8 は、好ましくはそれぞれ独立にアルキル基を表し、より好ましくは、炭素数1～20の1級アルキル基、炭素数3～20の2級アルキル基または炭素数4～20の3級アルキル基を表す。これらの基はさらに適当な置換基を有していてもよい。置換基としてはハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルアミノ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ホスホリル基、カルボキシル基などが挙げられる。

【0086】1級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、フェネチル基、ヘキシルオキシカルボニルメチル基などが挙げられる。好ましくは、メチル基およびエチル基である。2級アルキル基の例としては、イソプロピル基、イソブチル基、イソオクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メトキシメチルエチル基、1-ブトキシエチルエチル基などが挙げられる。好ましくは無置換の2級アルキル基であり、特に好ましくはイソプロピル基およびシクロヘキシル基である。3級アルキル基の例としては、 t -ブチル基、 t -アミル基、 t -オクチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、1-メチルシクロプロピル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、1,1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニルブチル基などが挙げられる。好ましくは無置換の3級アルキル基であり、特に好ましくは t -ブチル基および1-メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくは t -ブチル基である。

【0087】 R^1 および R^8 としては、それぞれ独立に2級アルキル基または3級アルキル基であることが好ましい。2級アルキル基または3級アルキル基を選択すれば、塗布量を大幅に低減することができるため、熱現像感光材料の製造コストや手間を大幅に削減することができる。また、2級アルキル基または3級アルキル基を選択すると、ホスホリル基を有する化合物と併用しなければ画像安定性が極めて悪くなるが、本発明にしたがって併用すれば画像安定性が大幅に改善される。現像活性の点では R^1 および R^8 として3級アルキル基が好ましい。また、 R^1 および R^8 は、同一であっても異なってもよいが、同一である方がより好ましい。 R^3 および R^6 としては、無置換のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 t -アミル基、シクロヘキシル

基、1-メチルシクロヘキシル基などが挙げられる。より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基であり、メチル基が最も好ましい。 R^2 、 R^4 、 R^6 および R^7 は、好ましくはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を表し、より好ましくは水素原子である。

【0088】Lは-S-基または-CHR⁹-基を表し、 R^9 は水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基は、炭素数1~20のものが好ましく、無置換でもよいし、他の基で置換されていてもよい。無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル *
(1-1)

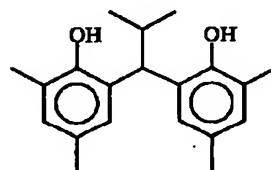


(1-3)

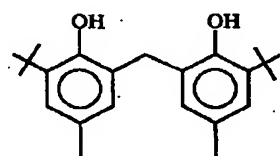
* 基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。アルキル基の置換基としては、 R^1 、 R^3 、 R^6 および R^8 の場合と同様である。 R^9 として、より好ましくは、水素原子または炭素数1から12の無置換のアルキル基で、さらに好ましくは、水素原子または炭素数1~7のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基または*n*-プロピル基である。

【0089】以下に本発明に用いられる *o*-ポリフェノール化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

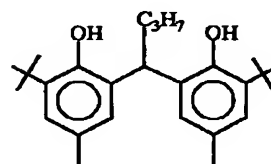
【化17】
(1-2)



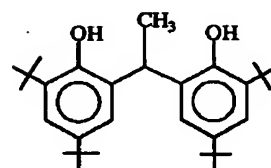
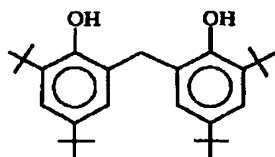
(1-4)



(1-5)



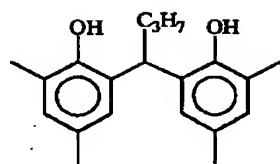
(1-6)



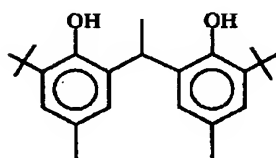
【0090】

【化18】

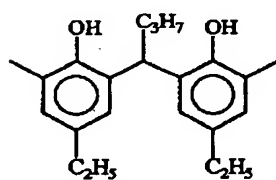
45
(1-7)



(1-9)

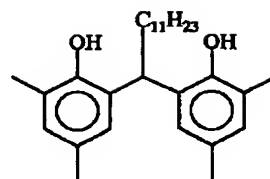


(1-11)

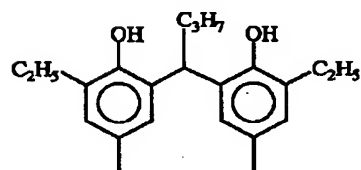


【0091】

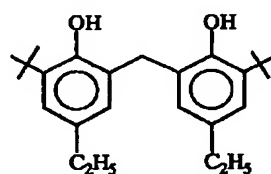
(1-8)



(1-10)



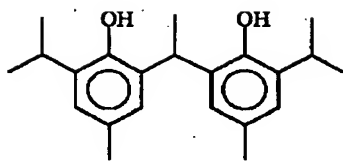
(1-12)



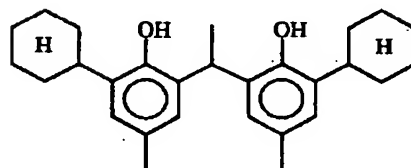
【化19】

46

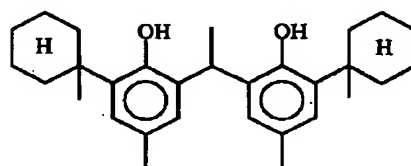
(I-13)



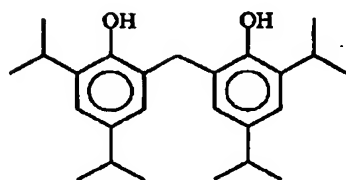
(I-14)



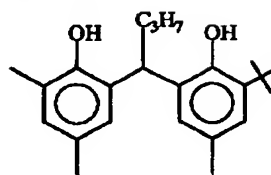
(I-15)



(I-16)



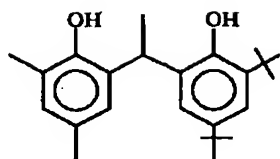
(I-17)



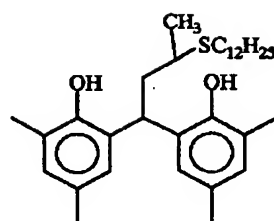
【0092】

【化20】

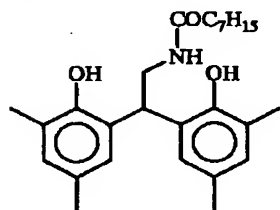
49
(1-18)



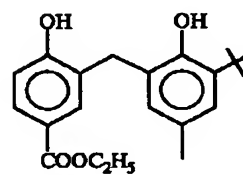
(1-19)



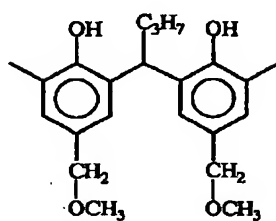
(1-20)



(1-21)

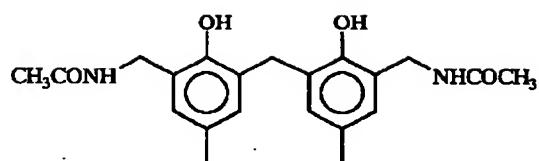


(1-22)



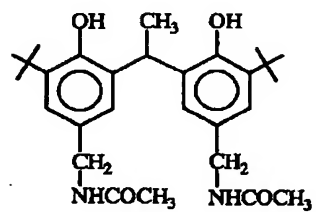
【0093】

【化21】

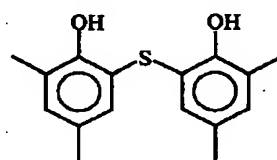
51
(1-23)

52

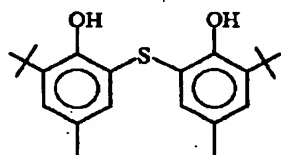
(1-24)



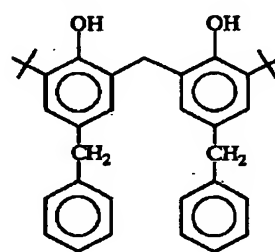
(1-25)



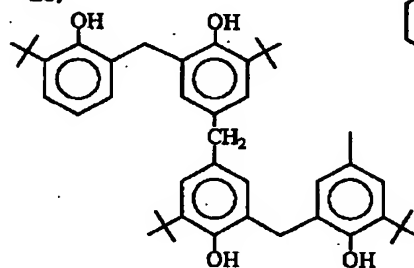
(1-26)



(1-27)

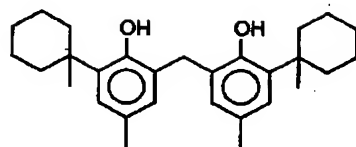


(1-28)

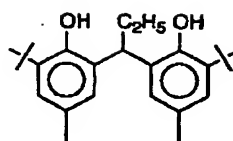


【0094】

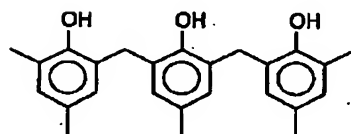
30 【化22】

53
(I-29)

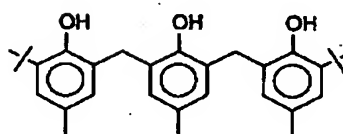
(I-30)



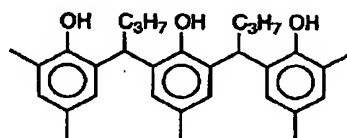
(I-31)



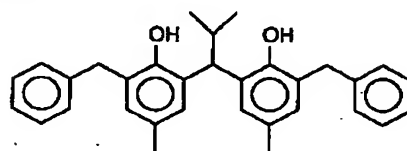
(I-32)



(I-33)



(I-34)



【0095】o-ポリフェノール化合物の例として、上記化合物の他に、欧州特許公開第0803764号公報、特開昭51-51933号公報および特開平6-3793号公報に記載の化合物が挙げられる。

【0096】o-ポリフェノール化合物に代表される還元剤の添加量は、 $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40%モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、そ

の際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置の異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0097】本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号公報の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号公報の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号公報に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸

銀、これらの混合物などを含む。

【0098】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした (c は b と同じであってもよい。) とき、短い方の数値 a 、 b で計算し、次のようにして x を求める。

$$x = b/a$$

このようにして 200 個程度の粒子について x を求め、その平均値 x (平均) としたとき、 x (平均) ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 、より好ましくは $20 \geq x$ (平均) ≥ 2.0 である。因みに針状とは $1 \leq x$ (平均) < 1.5 である。

【0099】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の 100 分率が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求

めることができる。

【0100】りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \sim 0.23 \mu\text{m}$ が好ましく $0.1 \sim 0.20 \mu\text{m}$ がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは $1 \sim 6$ 、より好ましくは $1.05 \sim 4$ 、さらに好ましくは $1.1 \sim 3$ 、特に好ましくは $1.1 \sim 2$ である。

【0101】本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法を適用することができる。例えば上記の特開平 10-62899 号公報、欧州特許公開第 0803763A1、欧州特許公開 962812A1 号公報を参考にすることができる。

【0102】なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1 mol に対し 0.1 mol% 以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0103】本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は 1 ~ 30 モル% の範囲が好ましく、更に 3 ~ 20 モル%、特に 5 ~ 15 モル% の範囲が好ましい。混合する際に 2 種以上の有機銀塩水分散液と 2 種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

10 【0104】有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 \text{g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 \text{g/m}^2$ である。

20 【0105】本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤は、特開平 11-65021 号公報の段落番号 0043 ~ 0045 や、欧州特許公開第 0803764A1 号公報の第 7 ページ第 3 4 行 ~ 第 18 ページ第 1 2 行に記載されている。本発明においては特にビスフェノール類還元剤(例えば、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール))が好ましい。還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀 1 モルに対しては 5 ~ 50% モル含まれることが好ましく、10 ~ 40% モルで含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

30 【0106】還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中に

40 ボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド(例えば、ポリビニルアルコール)、界面活性剤(例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム(3つのイソプロピル基の置換位置の異なるものの混合物)などのアニオン性界面活性剤)を用いてもよい。水分散物には防腐剤(例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩)を含有させることができる。

【0107】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0108】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。

【0109】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.02\sim 0.12\mu\text{m}$ がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合、その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいい、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0110】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0111】本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1~18族までを示す）の第8族~第10族の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第8族~第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミ

ウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの金属錯体については特開平11-65021号公報段落番号0018~0024に記載されている。

【0112】本発明においてはその中でもハロゲン化銀粒子中にイリジウム化合物を含有させることが好ましい。イリジウム化合物としては、例えば、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。これらイリジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-8} モル~ 1×10^{-3} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-7} モル~ 5×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。

【0113】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、脱塩法、化学増感法については特開平11-84574号公報段落番号0046~0050、特開平11-65021号公報段落番号0025~0031に記載されている。

【0114】本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103~0109、特開平10-186572号公報一般式（I1）で表される化合物、欧州特許公開第0803764A1号公報の第19ページ第38行~第20ページ第35行に記載されている。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

【0115】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、テルル増

感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、テルロカルボニル化合物などを用いることができる。具体的には、特開平11-65021号公報段落番号0030に記載の文献に記載の化合物を挙げることができる。特に特開平5-313284号公報中の一般式(I I)，(I I I)，(I V)で示される化合物が好ましい。

【0116】本発明においては、化学増感は粒子形成前で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、好ましくは7～10であり、温度としては40～95℃、好ましくは44～70℃である。

【0117】本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0118】感光性ハロゲン化銀の添加量は、感光材料1m²当たりの塗布銀量で示して、0.03～0.6g/m²であることが好ましく、0.05～0.4g/m²であることがさらに好ましく、0.1～0.4g/m²であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀0.01～0.5モルが好ましく、0.02～0.3モルがより好ましく、0.03～0.25モルが特に好ましい。

【0119】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロ

ゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0120】ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前にであるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0121】本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体としては、特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号公報の第20ページ第57行～第21ページ第7行に記載の特許のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開平10-339934号公報の一般式(I I)で表される有機ポリハロゲン化合物(具体的にはトリプロモメチルナフチルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリプロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェニル)スルホン等)が好ましい。

【0122】カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報段落番号0113の水銀(I I)塩、同号公報段落番号0114の安息香酸類が挙げられる。

【0123】本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式(X I)で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、特開昭60-153039号公報記載の一般式I I I)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、

増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル～2モルが好ましく、 1×10^{-3} モル～0.5モルがさらに好ましい。

【0124】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号公報の段落番号0067～0069、特開平10-186572号公報の一般式(1)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号公報の第20ページ第36～56行に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0125】本発明では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号公報の第21ページ第23～48行に記載されており、特に、フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体)；フタラジン類とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸誘導体の組合せが好ましい。

【0126】感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号公報段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調剤については、同号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(111)～(V)の化合物(具体的化合物：化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。造核剤の添加方法や量については特開平11-223898号公報段落番号0182～0183に記載されている。

【0127】蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用

いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0128】本発明の熱現像感光材料で造核剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸

(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量(感光材料1m²あたりの塗布量)は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m²が好ましく、0.5～1000mg/m²がより好ましい。

【0129】本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層については、特開平11-65021号公報段落番号0119～0120に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール(PVA)を用いることも好ましい。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105

[ポリビニルアルコール(PVA)含有率94.0質量%以上、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5質量%以下、揮発分5.0質量%以下、粘度(4質量%、20℃)5.6±0.4cP S]、部分けん化物のPVA-205[PVA含有率94.0質量%、けん化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)5.0±0.4cP S]、変性ポリビニルアルコールのMP-102、MP-202、MP-203、R-1130、R-2105(以上、クラレ(株)製の商品名)などが挙げられる。保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体1m²当たり)としては0.3～4.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0130】特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などにも記載さ

れ、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%)／エチルアクリレート(50質量%)／メタクリル酸(16.5質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%)／ブタジエン(47.5質量%)／イタコン酸(5質量%)コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%)／2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%)／スチレン(8.6質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特願平10-199626号明細書の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。

【0131】画像形成層塗布液の調製温度は30～65℃がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35～55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30～65℃で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

【0132】本発明における有機銀塩含有流体または熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は剪断速度 0.1S^{-1} における粘度は400～100,000mPa・sが好ましく、さらに好ましくは500～20,000 mPa・sである。また、剪断速度 1000S^{-1} においては1～200 mPa・sが好ましく、さらに好ましくは5～80 mPa・sである。

【0133】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」(高分子刊行会発行)などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききこと、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0134】熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤

層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0135】感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらについては国際公開WO98/36322号公報に詳細に記載されている。感光性層に用いる好ましい染料および顔料としてはアントラキノン染料、アゾメチン染料、インドアニリン染料、アゾ染料、アントラキノン系のインダントロン顔料(C.I. Pigment Blue 60など)、フタロシアニン顔料(C.I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C.I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニンなど)、染付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料(群青、コバルトブルーなど)が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に感光材料 1m^2 当たり $1\mu\text{g}\sim 1\text{g}$ の範囲で用いることが好ましい。

【0136】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特願平11-65021号公報段落番号0123～0124に記載されている。

【0137】本発明では熱現像感光材料の非感光性層に消色染料と塩基プレカーサーとを添加して、非感光性層をフィルター層またはアンチハレーション層として機能させることが好ましい。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3)感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1)または(2)の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として感光材料に設けられる。

【0138】消色染料と塩基プレカーサーとは、同一の非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接す

る二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリア層を設けてもよい。

【0139】消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像感光材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許4199363号明細書、西独特許公開25141274号公報、同2541230号公報、欧州特許公開029104号公報および特昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開WO88/00723号公報に記載がある。

【0140】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2〜2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001〜1 g/m²程度であり、特に好ましくは、0.01〜0.2 g/m²程度である。

【0141】なお、このように染料を消色すると、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0142】本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0143】本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号公報段落番号0126〜0127に記載されている。マット剤は感光材料1m²当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1〜400mg/m²、より好ましくは5〜300mg/m²である。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかなるでも良いが、ベック平滑度が30〜2000秒が好ましく、特に40〜1500秒が好ましい。

【0144】本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が10〜1200秒が好ましく、20〜800秒が好ましく、さらに好ましくは40〜500秒である。

【0145】本発明において、マット剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0146】本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報段落番号012

8〜0130に記載されている。

【0147】感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊) 77頁から87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0148】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術” (日刊工業新聞社刊、1989年) の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0149】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが6.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは5.5以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0150】本発明に適用できる界面活性剤については、特開平11-65021号公報段落番号0132、溶剤については同号公報段落番号0133、支持体については同号公報段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号公報段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号公報段落番号0136に記載されている。

【0151】透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130〜185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10

ー186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【0152】熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0153】熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号、欧州特許公開第803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0154】本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING” (CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0155】本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開第803764A1号公報、同第883022A1号公報、国際公開WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637号公報、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同

10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報も挙げられる。

【0156】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。

【0157】熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0158】本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。レーザー光はシングルモードレーザーが利用できるが、特開平11-65021号公報段落番号0140に記載の技術を用いることができる。レーザー出力としては、1mW以上の

ものが好ましく、10mW以上のものがより好ましく、40mW以上の高出力のものが更に好ましい。その際、複数のレーザーを合波してもよい。レーザー光の径としてはガウシアンビームの $1/e^2$ スポットサイズで30~200 μ m程度とすることができる。露光部及び熱現像部を備えたレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39~55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0159】本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黒白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。これらの使用において、形成された黒白画像をもとにして、医療診断用では富士写真フイルム（株）製の複製用フィルムMI-Dupに複製画像を形成したり、印刷用では富士写真フイルム（株）製の返し用フィルムD0-175, PD0-100やオフセット印刷版に画像を形成するためのマスクとして使用できることは言うまでもない。

【0160】

【実施例】以下に実施例および試験例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0161】（合成例1）化合物例P-3の合成
ガラス製オートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製TEM-V1000）にスチレン90g、アクリル酸3g、蒸留水160g、界面活性剤（サンデットBL（三洋化成（株）製）2g、を入れて窒素気流下で1時間攪拌した。その後反応容器を密閉してブタジエン7gを添加して60℃まで昇温した。ここに過硫酸カリウム水溶液（5%）を10g添加して、そのまま10時間攪拌して反応させた。反応後温度を室温まで下した後、蒸留水60gを加えて30分攪拌して乳白色液体のラテックスgを327gを得た。この分散液は不揮発分30.2質量%を含む平均粒子径76nmの微細ラテックス液であった。粒子サイズはコールタ＊

《下塗り支持体の作成》

（1）下塗層塗布液の作成

処方1（感光層側下塗り層用）

高松油脂（株）製ペスレジンA-515GB（30質量%溶液）	234 g
ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル （平均エチレンオキシド数=8.5）10質量%溶液	21.5 g
綜研化学（株）製 MP-1000（ポリマー微粒子、平均粒径0.4 μ m）	0.91g
蒸留水	744ml

＊一社粒子測定装置N4を用いて動的光散乱法により評価した。

【0162】（合成例2）化合物例P-7の合成

冷却管と攪拌装置を取り付けた500ml三ツロフラスコに、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム2gを蒸留水250mlに溶解した溶液を入れ、次いでスチレン80g、2-エチルヘキシルアクリレート15gとアクリル酸5gの混合溶液を加え、窒素気流下で200rpmの速度で攪拌した。この反応溶液を75℃に加熱し、過硫酸カリウム0.2gを蒸留水10mlに溶解した溶液を添加して2時間重合させた。さらに過硫酸カリウム0.2gを蒸留水10mlに溶解した溶液を添加して2時間重合させた。この反応液を室温まで冷却し、分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去した後、減圧濃縮し、濾過にて不溶分を除去して微乳濁白色の分散液380gを得た。この分散液は不揮発分26.3質量%を含む平均粒子径66nmの微細ラテックス液であった。

【0163】（実施例1）

《PET支持体の作成》テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66（フェノール/トラクロルエタン=6/4（重量比）中25℃で測定）のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μ mになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0164】これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175 μ mのロールを得た。

【0165】《表面コロナ処理》ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0166】

【0167】

処方2 (バック面第1層用)

ブタジエンスチレン共重合体ラテックス (固形分40質量%、ブタジエン/スチレン重量比=32/68)	158 g
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S- トリアジンナトリウム塩 8質量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量% 水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0168】

処方3 (バック面側第2層用)

SnO ₂ /SbO (9/1重量比、平均粒径0.038 μm、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子)	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量% 水溶液	10ml
NaOH(1%)	6ml
プロキセル (ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0169】《下塗り支持体の作成》上記厚さ175 μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に下塗り塗布液処方1をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m²(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に下塗り塗布液処方2をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に下塗り塗布液処方3をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0170】《バック面塗布液の調製》

(1) 塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製
塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルホンを28gおよび花王(株)製界面活性剤デモールN 10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 μmの、塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0171】(2) 染料固体微粒子分散液の調製

シアニン染料化合物13を9.6gおよびP-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 μmの染料固体微粒子分散液を得た。

【0172】(3) ハレーション防止層塗布液の調製
ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5 μm)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料

化合物14を0.2g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0173】(4) バック面保護層塗布液の調製

容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルホン-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホン-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキサイド平均重合度15]0.15g、C₈F₁₇SO₃K 32mg、C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)(CH₂CH₂O)₄(CH₂)₄-SO₃Na 64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)8.8g、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0174】《ハロゲン化銀乳剤1の調製》蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに1N硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム26.3gを蒸留水にて容量161mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加え317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dをコントロールドダブルジェット法にて添加した。溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。銀1モル当

たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Aおよび溶液Bを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Aを添加終了の5秒後に六シアニ化鉄(III)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。1N硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1N水酸化ナトリウムを用いてpH5.9の調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0175】上記乳剤を38℃に攪拌しながら維持して、0.34%1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aのメタノール溶液を銀1モル当たり 1×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bを銀1モル当たり 1.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3cを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールを銀1モル当たり 3.7×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 4.9×10^{-3} モルを添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【0176】調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.046 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカム法を用いて80%と求められた。

【0177】《ハロゲン化銀乳剤2の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を49℃に変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(III)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり 7.5×10^{-4} モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 3.3×10^{-3} モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0178】《ハロゲン化銀乳剤3の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を27℃に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。分光増感色素Aの固体分散物(ゼラチン水溶液)の添加量を銀1モル当たり 6×10^{-3} モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり 5.2×10^{-4}

モルに変えた以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.038 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0179】《塗布液用混合乳剤Aの調製》ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨウダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。

【0180】《りん片状脂肪酸銀塩の調製》ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R) 87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブタノール120mlを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2ml(pH4.0)を用意し、10℃にて保温した。635mlの蒸留水と30mlのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0181】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu\text{S/cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0182】得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.6 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

【0183】乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0184】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレー

ション製、G10Zインタラクシオンチャンバー使用)の圧力を1750kg/cm²に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0185】《還元剤の25質量%分散物の調製》1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサシロキサン10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.42μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0186】《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径0.40μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径10μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0187】《有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1の調製》トリブロモメチルナフチルスルホン(本明細書化合物PH-8)5kgと変性ポリビニルアルコール

(クラレ(株)製ポバールMP203)の20質量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径

0.36μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0188】《有機ポリハロゲン化合物の30質量%分散物-2の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチルフェニルスルホン

(本明細書化合物PH-2)5kgを用い、20質量%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは10℃以下で保管した。

【0189】《フタラジン化合物の5質量%溶液の調製》8Kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15Kgと6-イソプロピルフタラジンの70質量%水溶液14.28Kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5質量%液を調製した。

【0190】《顔料の20質量%分散物の調製》C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21μmであった。

【0191】《一般式(V)の化合物(26)の22質量%分散物の調整》化合物(26)10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて化合物II-2の濃度が22質量%になるように調製し、分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる化合物II-2の粒子はメジアン径0.55μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた分散物は孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0192】《SBRラテックス40質量%の調製》限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のように得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレ

ン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデット-BLを0.22質量%になるよう添加した。更にNaOHとNH₄OHを用いてNa⁺イオン:NH₄⁺イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。

(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)

【0193】平均粒径0.1μm、濃度45%、25℃、相対湿度60%における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液(40%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0194】《乳剤層(感光性層)塗布液の調製》上記で得た顔料の20質量%水分散物を1.1g、有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液5g、上記25質量%還元剤分散物25g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1,-2を7:3(重量比)で総量16.3g、メルカプト化合物10%分散物6.2g、限外濾過(UF)精製しpH調整したSBRラテックス40質量%を106g、フタラジン化合物の5質量%溶液を18mlを添加し、ハロゲン化銀混合乳剤Aを10gを良く混合し、乳剤層塗布液を調製し、そのままコーティングダイへ70ml/m²となるように送液し、塗布した。

【0195】上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で85[mPa・s]であった。

【0196】レオメトリックスファーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0197】《乳剤面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加えて中間層塗布液とし、10ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で21[mPa・s]であった。

【0198】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、1Nの硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリ

カンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で17[mPa・s]であった。

【0199】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径6.4μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、1Nの硫酸を44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で9[mPa・s]であった。

【0200】《熱現像感光材料の作成》上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を作成した。

【0201】バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層(ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m²)、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。

【0202】塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.14~0.28mmに、また、塗布液の吐出スリット幅に対して塗布幅が左右ともに各0.5mm広がるように調節し、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。その際、支持体は帯電しないようにハンドリング及び温湿度を制御し、更に塗布直前にイオン風で除電した。引き続きチリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つるまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を200秒間吹き当てた後70℃の乾燥ゾーンを20秒間通した後、90℃の乾燥ゾーンを10秒間通し、その後25℃

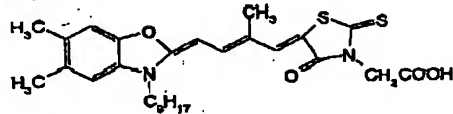
に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は7m/secであった。作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で感光性層面側が550

* 秒、バック面が130秒であった。

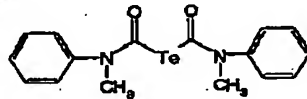
【0203】

【化23】

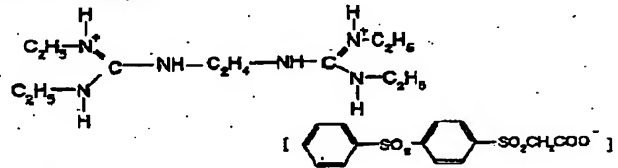
分光増感色素A



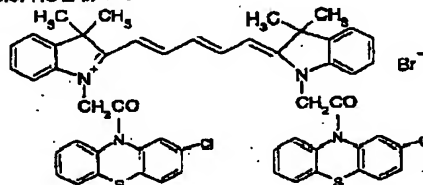
テルル増感剤B



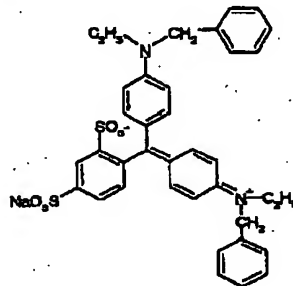
塩基プレカーサー化合物11



シアニン染料化合物13



青色染料化合物14



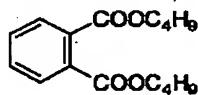
【0204】上記のようにして得られた試料（試料101）に対して、SBRラテックスをガラス転移点を変更したラテックスに変更し、比較化合物1および本発明の条件を満たす一般式（I1）～（VI）で表される化合物を添加し表2のとおり試料を作製した。なお、比較ラ※

比較化合物1

※テックスは試料101のスチレン含率を変更して作製した。また比較化合物1は乳化分散によりオイル乳化物を作製し感光材料中に添加した。

【0205】

【化24】



【0206】これらの試料を25℃、相対湿度60%の雰囲気下で10日間保存した後、以下の評価を実施した。

【0207】（成膜性の評価）塗布後の試料の面状を顕視で観察した。（実用上許容されるのは、◎および○で

ある）

◎・・・透明

○・・・透明だがやや表面の光沢低い

△・・・ややヘイズ有り

×・・・ヘイズ大

【0208】(画像保存性の評価) 富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L (最大60mW(III B)出力の660nm半導体レーザー搭載)にて写真材料を露光・熱現像(約120℃)し、得られた画像の濃度1.0の部分の可視吸収スペクトルを測定し、F2蛍光ランプを光源としたL*a*b*色空間における色度座標を求めた。その後、蛍光灯下(1000lux、30℃80%)に処理後の試料を1日間放置し、照射前に色度座標を求めた同じ部分での色度座標を求めた。蛍光灯照射前後での色差 ΔE_{ab} を求め、蛍光灯照射による色調変化の大きさを求めた。試料101を100とした相対値*

*で表した。

【0209】結果を表2に示す。ラテックスのT_gを高くすると成膜性が著しく悪化し、全く商品価値のないものになってしまう。また比較化合物のようないわゆる可塑剤を添加すると確かに成膜性は改良されるが、画像保存性が著しく悪化してしまう。しかし本発明の条件を満たす一般式(II)～(VI)で表される化合物を用いると成膜性が良好になり、かつ画像保存性も著しく改良されることがわかった。

【0210】

【表2】

試料番号	バインダー	T _g (°C)	添加化合物	添加化合物の使用量*	面状	色調変化 ΔE_{ab} *	備考
101	比較	17	—	—	◎	100	比較
102	比較	-10	—	—	◎	411	"
103	比較	0	—	—	◎	250	"
104	P-14	24	—	—	△	98	"
105	P-13	31	—	—	×	評価不能	"
106	P-1	39	—	—	×	"	"
107	P-9	55	—	—	×	"	"
108	P-7	66	—	—	×	"	"
109	P-14	24	比較化合物1	10%	◎	249	"
110	P-13	31	"	"	◎	280	"
111	P-1	39	"	"	◎	205	"
112	P-14	24	(26)	"	◎	32	本発明
113	P-13	31	"	"	◎	30	"
114	P-1	39	"	"	◎	29	"
115	P-9	55	(51)	15%	◎	25	"
116	P-7	66	"	"	◎	22	"
117	P-11	80	(27)	12%	◎	23	"
118	P-3	76	"	"	◎	24	"
119	P-8	84	"	"	◎	25	"
120	P-14	24	(2)	"	◎	40	"
121	P-14	24	(23)	"	◎	35	"

*使用したバインダーに対する重量%

【0211】（実施例2）実施例1で作製した試料113から、表3の様に本発明の条件を満たす水素結合性化合物、一般式（ⅠⅠ）～（ⅤⅠ）で表される化合物、ポリハロゲン化合物および還元剤の変更を行い試料を作製した。これらの試料を実施例1と同様の方法で処理し、各試料の最高発色濃度（D_{max}）および画像保存性の評価（実施例1と同様）を行った。なお作製した試料の成膜性はすべて良好であった。（実施例1の評価で全て*

*◎であった。）

【0212】結果を表3に示す。高Tgラテックスおよび水素結合性化合物、一般式（ⅠⅠ）～（ⅤⅠ）で表される化合物、ポリハロゲン化合物、還元剤を用いることで著しく画像保存性が改良できた。

【0213】

【表3】

試料番号	添加化合物*	添加化合物の塗布量	ポリハロゲン化合物	ポリハロゲン化合物の添加量	還元剤	還元剤の塗布量	D _{max}	色調変化 ΔE _{ab} *	備考 比較
101	—	—	PH-2+PH-8	100	I-1	100	100	100	比較
113	(26)	10%	PH-2+PH-8	100	I-1	100	99	30	本発明
201	〃	〃	PH-5	100	I-1	100	102	28	〃
202	〃	〃	PH-26	80	I-1	100	101	29	〃
203	〃	〃	PH-42	10	I-1	100	100	34	〃
204	〃	5%	PH-41	70	I-1	100	100	30	〃
205	〃	10%	PH-41	70	I-1	100	99	25	〃
206	〃	15%	PH-41	70	I-1	100	100	29	〃
207	〃	20%	PH-41	70	I-1	100	100	26	〃
208	(27)	5%	PH-41	70	I-2	80	99	28	〃
209	〃	10%	PH-41	70	I-2	80	102	33	〃
210	〃	15%	PH-41	70	I-2	80	102	27	〃
211	〃	20%	PH-41	70	I-2	80	99	30	〃
213	(51)	10%	PH-41	70	I-4	65	103	29	〃
216	(26)	〃	PH-41	100	I-12	65	98	22	〃
217	(27)	〃	PH-41	100	I-12	65	102	20	〃
218	(51)	〃	PH-41	100	I-12	65	99	20	〃
219	〃	20%	PH-41	100	I-12	65	100	15	〃

*本発明の一般式（Ⅰ）～（ⅤⅠ）の化合物、水素結合性化合物

（添加量は、バインダーに対する重量%で示した。）

・ポリハロゲン化合物の添加量は試料101のPH-2+PH-8の添加量に対するモル%で示した。

・還元剤の添加量は試料101のI-1値を100とした相対モル%で示した。

【0214】

【発明の効果】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理

後の耐光性、すなわち蛍光灯などの光源下にさらされたときの銀色調の変化が改良されている。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 真

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社足柄研究所内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA00
BA14 BB00 BB02 BB27 BB28
BB39 BC00 BC01 CB00 CB03